

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-181312
(43)Date of publication of application : 08.08.1987

(51)Int.CI. C08F285/00
C08L 51/00

(21)Application number : 61-024533 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD
(22)Date of filing : 06.02.1986 (72)Inventor : KISHIDA KAZUO
TOYOOKA YUTAKA
KITAHARA HARUYOSHI

(54) PRODUCTION OF THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION HAVING IMPROVED IMPACT RESISTANCE, WEATHER RESISTANCE AND MOLDABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition having improved balance of luster and impact resistance of molded article in a range between low temperature and high temperature, by subjecting a specific vinyl compound to graft polymerization in the presence of specific multiple structure crosslinked acrylic rubber latex.

CONSTITUTION: (B) 95W10pts.wt. monomer selected from aromatic vinyl compound and a compound shown by the formula CH₂=CRX [R is H or CH₃; X is CN or COOR' (R' is 1W8C alkyl)] is subjected to graft polymerization in the presence of (A) 5W95pts.wt. (solid content) of multiple structure crosslinked acrylic rubber which consists (i) 2W80wt% inner part of particles comprising diene rubber swelled with acid group-containing copolymer latex and (ii) 20W98wt% outer layer part of particles comprising a crosslinked acrylic ester polymer using both a graft crossing agent and a crosslinking agent to give the aimed composition. The composition may be blended with (C) a hard thermoplastic resin in an amount to give a ratio of the component A of 5W80%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 特許公報 (B2)

平3-66329

⑤Int.Cl.⁵

C 08 F 285/00

識別記号

MQX

庁内整理番号

7142-4J

②④公告

平成3年(1991)10月17日

発明の数 1 (全8頁)

④発明の名称 耐衝撃性、耐候性および成形性に優れるグラフト共重合体樹脂の製造方法

②特願 昭61-24533

②出願 昭61(1986)2月6日

④公開 昭62-181312

④昭62(1987)8月8日

⑦発明者	岸田一夫	広島県大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑦発明者	豊岡豊	広島県大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑦発明者	北原春義	広島県大竹市御幸町20番1号	三菱レイヨン株式会社内
⑦出願人	三菱レイヨン株式会社	東京都中央区京橋2丁目3番19号	
審査官	柿崎良男		

1

2

⑥特許請求の範囲

1 酸基含有共重合体ラテックスで肥大化したジエン系ゴム(i) 2~80重量%を粒子内部に含み、グラフト交叉剤と架橋剤を併用して得たアクリル酸エステルを主成分とする架橋アクリル酸エステル系重合体(ii) 20~98重量%がその外層部を構成してなる多重構造架橋アクリル系ゴム(i)のラテックス5~90重量部(固形分として)の存在下に、芳香族ビニル化合物および一般式 $\text{CH}_2=\text{CRX}$

(式中、RはHまたは CH_3 を、XはCNまたは COOR' を表す。但し、 R' は炭素数1~8のアルキル基である。)

で表わされるエチレン性不飽和化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の単量体(2)95~10重量部((1)と(2)の合計量100重量部)を重合することを特徴とする耐衝撃性、耐候性および成形性に優れるグラフト共重合体樹脂の製造方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐衝撃性、耐候性および成形性に優れるグラフト共重合体樹脂の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

耐衝撃性樹脂として、樹脂ゴム二相系からなるABS樹脂がある。しかし、このABS樹脂は、耐衝撃性を付与するためのゴム成分であるブタジ

エン系重合体がその主鎖中に化学的に不安定な二重結合を多く有しているため、紫外線などによつて劣化しやすく、耐候性に劣ることが良く知られている。

5 このABS樹脂の耐候性を改良する方法として、主鎖中に二重結合を殆ど有さない飽和ゴム状重合体を使用する方法が提案されており、その代表的なものにアクリル酸エステル系ゴムを使用したもののが知られている。この飽和ゴムは紫外線に対しては安定である反面、架橋やグラフト活性点を有していないため、樹脂ゴム二相系樹脂での必須条件であるゴム架橋やグラフト構造をとりにくく、ジエン系ゴムを用いたものに比べると、軟らかく、弾性率が低く、弾性回復が遅うという欠点を有している。そのためこのような飽和ゴムを用いたABS樹脂に類似した樹脂組成物を成形材料として用いて射出成形を行うと、ゴム粒子の配向が著しく、成形物の表面の全領域あるいは一定流動方向に真珠様光沢が発現する。また、顔料などで着色された場合に、更にこの傾向が強調されるため商品価値が低下するという欠点があつた。この欠点を改良するために架橋剤の種類を選定して共重合する方法、過酸化物架橋などによる方法、ジエン系ゴムを粒子内部に含む多重構造架橋アクリルゴムを使用する特公昭47-7863号公報、特開昭56-86918号公報、特開昭56-133311号公報、

特開昭57-167308号公報、特開昭58-120663号公報等に開示された方法等が提案されている。

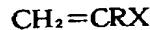
〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしに、従来提案されている熱可塑性樹脂では、これを高温成形した際の成形品の光沢と耐衝撃性のバランスが必ずしも満足されたものではない。すなわち低温から高温の広範囲にわたる成形温度領域で成形した際に成形品の高光沢を維持できない欠点があり、目的とする優れた耐衝撃性、耐候性および成形性を有する熱可塑性樹脂が未だ得られていないのが現状である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らはこのような現状に鑑み、低温から高温での成形条件下での耐衝撃性一光沢のバランスの改良を目的として鋭意検討した結果、特定の方法で製造した小粒子径ジエン系ゴムラテックスを酸基含有共重合体ラテックスで肥大化したジエン系ゴムを粒子内部に含み、グラフト交叉剤と架橋剤を併用することにより得たアクリル酸エステルを主成分とする架橋アクリル酸エスエル系重合体がその外層部を構成してなる多重構造アクリル系ゴムを含むラテックスの存在下に、芳香族ビニル化合物およびエチレン性不飽和化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の単量体を重合させてグラフト共重合体樹脂を製造することにより、上記問題点が解決され、耐衝撃性、耐候性および成形性の全てに優れた熱可塑性樹脂組成物が得られることを見い出し本発明に到達した。

すなわち本発明の耐衝撃性、耐候性および成形性に優れるグラフト共重合体樹脂の製造方法は、酸基含有共重合体ラテックスで肥大化したジエン系ゴム(i) 2~80重量%を粒子内部に含み、グラフト交叉剤と架橋剤を併用して得たアクリル酸エステルを主成分とする架橋アクリル酸エスエル系重合体(ii) 20~98重量%がその外層部を構成してなる多重架橋アクリル系ゴム(i)のラテックス5~95重量部(固形分として)の存在下に、芳香族ビニル化合物および一般式



(式中、RはHまたはCH₃を、XはCNまたはCOOR'を表わす。但し、R'は炭素数1~8のアルキル基である。)で表わされるエチレン性不飽和化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の単量体(2)95~10重

量部((1)と(2)の合計量100重量部)を重合することを特徴とする。

本発明において、多重構造架橋アクリル系ゴム(i)の粒子内層を構成する肥大化ジエン系ゴム5(i)は、1, 3-ブタジエン100~50重量%およびこれと共重合可能なCH₂=C基を有する単量体0~50重量%(合計100重量%)とから構成されるものであり、1, 3-ポリブタジエンホモボリマーまたは1, 3-ブタジエン単位50重量%以上から構成される共重合体である。該共重合体の例としては、例えばブタジエンースチレン共重合体、ブタジエンービニルトルエン共重合体などのようなブタジエンー芳香族ビニル化合物共重合体; ブタジエンーアクリロニトリル共重合体; ブタジエンーメタクリロニトリル共重合体; ブタジエンーアクリル酸メチル共重合体、ブタジエンーアクリル酸エチル共重合体、ブタジエンーアクリル酸ブチル共重合体、ブタジエンーアクリル酸2-エチルヘキシル共重合体などのようなブタジエンーアクリル酸アルキルエステル共重合体; ブタジエンーメタクリル酸メチル共重合体; ブタジエンーメタクリル酸エチル共重合体などのようなブタジエンーメタクリル酸アルキルエステル共重合体;などを含み、更に1, 3-ブタジエン単位50重量%以上から構成される三元共重合体も含む。これらは、通常、公知の乳化重合によって容易に製造することができる。また、このジエン系ゴムの製造に使用する触媒、乳化剤等は特に制限なく各種のものが使用できるが、このゴムの粒子径は30 0.04~0.2μmのものが好ましい。

本発明においては、上記ジエン系ゴムのラテックスを肥大化するために酸基含有共重合体ラテックスを使用する。この酸基含有共重合体ラテックスは、酸基含有単量体とアクリル酸アルキルエステルとを構成成分とすることが不可欠の条件である。酸基含有量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびクロトン酸等が挙げられる。またアクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステルの少なくとも一種が選ばれる。

アクリル酸アルキルエステルの代わりに、例えばメタクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル等の単量体を用いても全く肥大化効果は見られない。しかし、アクリル酸アルキルエステル

の半量以下を上記他の単量体等で置換することは可能である。

酸基含有量体は、酸基含有量共重合体の構成モノマーの3~30重量%となる範囲で使用される。3重量%未満では肥大化能力が小さく、また、30重量%を越えると逆に肥大化能力が強すぎて、 $1\mu m$ を越える過大な粒子を生成させる傾向になりあまり好ましくない。

また、酸基含有単量体の最適構成量は、用いるアクリル酸アルキルエステルの親水性の度合によつても変化する。アクリル酸アルキルエステルの親水性が高い場合には、酸基含有単量体の量が少ない領域で肥大化の効果が発揮されるが、酸基含有単量体の量が多くなるとラテックスが破壊されるため好ましくない。逆にアクリル酸アクリルエステルの親水性が低い場合には、酸基含有単量体の量の低い領域では肥大化効果が少なく、酸基含有単量体の量がある程度より多くならないと効果が発揮できない。例えば親水性の高いアクリル酸アルキルエステルであるアクリル酸メチルやアクリル酸エチルの場合には、酸基含有単量体の量が5~10重量%のときが最適であるのに対し、アルキル基の炭素数が4以上の疎水性アクリル酸アルキルエステルであるアクリル酸ブチルやアクリル酸2-エチルヘキシルの場合には、酸基含有単量体の量が13~20重量%の場合に最適となる。なお親水性の高いアクリル酸アルキルエステルを用いると、酸基含有単量体の量が5~10重量%の場合であつても系が不安定になりやすく、そのためにカレツト(粗大粒子)が生じやすいという難点があるので、前記の対応する疎水性アクリル酸アルキルエステルを用いれば、系が不安定になることもなく、均一な肥大化粒子が得られることが多い。

酸基含有単量体としては、前記単量体の他に、桂皮酸、無水マレイン酸、ブテントリカルボン酸等があるが、これらは肥大化能力が小さいので実用的でない。

この酸基含有共重合体はラテックスの形で使用されるのが、その粒子の大きさは肥大化能力に大きな影響を与え、好ましい平均粒子径は $0.05\sim 0.2\mu m$ の範囲である。 $0.05\mu m$ より小さい場合はその肥大化能力は著しく低下し、また $0.2\mu m$ より大きい場合には、肥大化後のゴム粒子径が大きくなり過ぎるので、引続いてグラフト重合を行つた

りする場合に不安定となり凝集しやすくなる。

ジエン系ゴムの肥大化は、 $0.04\sim 0.2\mu m$ のような小粒子径のジエン系ゴムラテックスに酸基含有共重合体ラテックスを添加することにより行われている。酸基含有共重合体ラテックスの添加量は基体ジエン系ゴムラテックス100重量部(固体分)に対して0.1~10重量部(固体分として)であり、特に好ましくは、0.5~5重量部である。このような添加量で肥大化ジエン系ゴム(i)のラテックスの粒子径は、 $0.15\sim 1\mu m$ に調整され、このゴムを内部に含有する架橋アクリル酸エステル系重合体のラテックスの粒子径が成形物の外観上好ましい $0.18\sim 3\mu m$ の範囲になる。

本発明において、ジエン系ゴムの肥大化処理を行う場合、基体ジエン系ゴムラテックスのpHは7以上に保つておくことが好ましい。pH値が酸性側にある場合には、酸基含有共重合体ラテックスを添加しても肥大化効果が低く、本発明の目的とする樹脂組成物を有利に製造することが困難である。

この基体ジエン系ゴムラテックスのpHを7以上にするのは、この基体ジエン系ゴムの重合中に調節しても良いし、また肥大化処理の前に別に行つても良い。

本発明におけるゴム粒子外層を構成する架橋アクリル酸エステル系重合体(ii)はグラフト交叉剤と架橋剤を併用して得たものであり、この重合体(ii)の主成分(50重量%以上)であるアクリル酸エステルとしては、例えばエステル部分がメチル、エチル、n-ブロビル、n-ブチル、2-エチルヘキシル、n-ラウリルなど炭素数1~12のアルキルエステル；アクリル酸クロルエチルのようなハロアルキルエステル；アクリル酸ベンジルまたはフエネチルなどの芳香族エステル；などが用いられる。

これらアクリル酸エステルと共に重合可能な単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸のようなメタクリル酸エステル；アクリロニトリル；スチレンなどが挙げられ、これらは該重合体(ii)の構成単位50重量%以下で所望により用いられる。

ところで、このアクリル酸エステル系重合体が架橋構造を形成するためには、前記アクリル酸エステルを主成分とする単量体または単量体混合物

にグラフト交叉剤もしくは架橋剤をそれぞれ単独添加して重合する方法が一般的である。しかしながら本発明においては、このアクリル酸エステル系重合体に架橋構造を形成する際にグラフト交叉剤と架橋剤を組合せて併用することにより、従来のグラフト交叉剤もしくは架橋剤の単独使用による架橋構造では得られなかつた成形性の問題点を解決し得た点が最大の特徴である。

本発明におけるグラフト交叉剤としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シアヌル酸、イソシアヌル酸などのアリルエステルなどが挙げられる。また架橋剤としてはポリアルキレングリコールのジアクリレートもしくはジメタクリレート、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

本発明のグラフト共重合体樹脂の製造に際し、架橋アクリル酸エステル系重合体(ii)の粒子内部に肥大化ジエン系ゴム(i)を含ませる方法としては次のような方法がある。

まず、肥大化ジエン系ゴム(i)を、ジエン系ゴムの乳化重合とそれに引き続き酸基含有共重合体ラテックスの添加による肥大化処理により調整する。次のこの肥大化ジエン系ゴムラテックス2～80重量%、好ましくは5～50重量%（固定分として）の存在下で、架橋アクリル酸エステル系重合体構成単量体混合物20～98重量%、好ましくは95～50重量%を重合させるいわゆるシード重合を実施する。このようにして重合された多重構造架橋アクリル系ゴム(i)の膨潤度（メチルエチルケトン中、30°C、24時間浸漬静置後の膨潤重量と絶乾重量との比）は、成形物の外観衝撃強度などの樹脂特性バランスを考慮すると4～16、好ましくは6～9であることが望ましい。膨潤度をこの範囲に調節するためには、前記グラフト交叉剤と架橋剤の合計量がアクリル酸エステル系重合体構成単量体に対し0.1～10重量%となるよう添加することが好ましい。グラフト交叉剤と架橋剤の合計量が0.1重量%未満であると膨潤度が上記範囲外になり、成形物の外観上好ましくなく、10重量%を越える添加量では衝撃強度が低下する傾向となる。また、このようなシード重合は架橋アクリル系ゴムが肥大化ジエン系ゴムを完全に被覆するように行わないと目的とする外観、耐候性の優れた樹脂は得られない。

次いで、このようにして得られた多重構造架橋アクリル系ゴム(i)のラテックス5～90重量部（固形分として）の存在下に、芳香族ビニル単量体および一般式 $\text{CH}_2=\text{CRX}$

5 (式中、RはHまたは CH_3 を、XはCNまたは COOR' を表す。但し、 R' は炭素数1～8のアルキル基である。)

で表わされるエチレン性不飽和化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の単量体(2)95～10重量部((1)と(2)の合計量が100重量部)を、ラジカル開始剤の存在下に、単量体(2)の全量を一時にあるいは分割もしくは連続的にラテックス中に添加して重合を行う。添加する単量体の量が多い場合には、生成する重合物の溶融流動性の保持および

15 グラフト重合体の生成を助長するために連続注入法が望ましい。

前記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が代表的なものとして挙げられる。また一般式 $\text{CH}_2=\text{CRX}$ で表わされるエチレン性不飽和化合物としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸またはメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチルエステル等が代表的なものとして挙げられる。

25 こうして得られたグラフト共重合体樹脂はそのまま用いることができるが、別途製造された硬質の熱可塑性樹脂を全樹脂組成物中の多重構造架橋アクリル系ゴム(i)が5～80重量%になるような割合でグラフト共重合体樹脂と混合して樹脂組成物として使用することもできる。上記硬質の熱可塑性樹脂としては、常温で硬質のものであれば特に制限なく使用することができるが、芳香族ビニル化合物—アクリロニトリル共重合体、芳香族ビニル化合物—アクリロニトリル—メタクリル酸メチル三元共重合体、芳香族ビニル化合物—アクリロニトリル—低級アルキルアクリレート三元共重合体、アクリロニトリル—低級アルキルアクリレート共重合体、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル—スチレン—マレイイミド共重合体およびABS樹脂等が好適なものとして例示される。

30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 97

に対する安定剤類、無機または有機の粒状、粉状または繊維状の充填剤、発泡剤等を添加することができる。また、このグラフト共重合体樹脂は射出成形、押出成形などの各種加工法により成形され、耐衝撃性および耐候性の優れた各種成形物として、またラミネート構造物の構成要素、例えば太陽光に曝される最外層としても利用することができる。

〔実施例〕

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。実施例中、%、部はそれぞれ重量%、重量部を表わし、粒子径はゴム、樹脂ラテックスに関する電顕法で求めた粒子径と、そのラテックスの希釈溶液(0.15g/ℓ)の波長700nmにおける吸光度との関係から検量線を作成し、ラテックスの吸光度を測定して検量線から求めたものである。

実施例 1~7

(I) 肥大化ジエン系ゴム(A)の合成

(1) 肥大化ジエン系ゴム(A-1)の合成 20

基体ゴム(a-1)の合成

1, 3-ブタジエン	66部
n-ブチルアクリレート(BuA)	9部
スチレン(ST)	25部
ジイソプロピルベンゼンヒドロバーオキサイド	25部
オレイン酸カリウム	1.0部
不均化ロジン酸カリウム	1.0部
ピロリン酸ソーダ	0.5部
硫酸第一鉄	0.005部
デキストロース	0.3部
無水硫酸ナトリウム	0.3部
イオン交換水	200部

上記の組成物を100ℓのオートクレーブ中で50℃で重合した。9時間でほぼ重合は完了し、転化率97%、粒子径0.08μm、PH9.0のゴムラテックスが得られた。次いで、肥大化用の酸基含有共重合体(B)ラテックスを下記のようにして合成した。

n-ブチルアクリレート(BuA)	85部	40
メタクリル酸(MAA)	15部	
オレイン酸カリウム	2部	
ジオクチルスルホコハク酸ソーダ	1部	
クメンヒドロバーオキサイド	0.4部	

ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート
0.3部

イオン交換水 20部

上記組成物を別の重合装置で70℃で4時間重合させた。転化率は98%であり、平均粒子径0.08μmのラテックスが得られた。基体ゴム(a-1)ラテックス100部(固体分)に上記酸基含有共重合体(B)ラテックス2部(固体分)を攪拌しながら添加し、更に30分間攪拌を続け、平均粒子径0.27μmの肥大化ジエン系ゴムラテックス(A-1)を得た。

(2) 肥大化ジエン系ゴム(A-2)の合成基体ゴム(a-2)の合成

1, 3-ブタジエン	100部
ジイソプロピルベンゼンヒドロバーオキサイド	0.2部
t-ドテシルメルカプタン	0.5部
オレイン酸カリウム	1.0部
不均化ロジン酸カリウム	1.0部
ピロリン酸ソーダ	0.5部
硫酸第一鉄	0.005部
デキストロース	0.3部
無水硫酸ナトリウム	0.4部
イオン交換水	200部

上記の組成物を100ℓのオートクレーブ中で50℃で重合した。9時間でほぼ重合は完了し、転化率96%、粒子径0.08μm、PH8.8のゴムラテックス(a-2)が得られた。このゴムラテックス100部(固体分)に前記酸基含有共重合体(B)ラテックス2部(固体分)を攪拌しながら添加し、30分間攪拌を続け、平面粒子系0.28μmの肥大化ジエン系ゴムラテックス(A-2)を得た。

(II) 多重構造架橋アクリル系ゴム(C)の製造

肥大化ジエン系ゴムラテックス(A-1)20部(固体分)を反応釜に移し、不均化ロジン酸カリウム1部、イオン交換水150部を加え、窒素置換を行い、70℃(内温)に昇温した。これに10部のイオン交換水に0.12部の過硫酸カリウム(KPS)を溶解した溶液を加え、下記の窒素置換された単量体混合物を2時間に亘って連続的に滴下した。

BuA	80部
メタクリル酸アリル(AMA)	0.32部

11

エチレングリコールジメタクリレート
(EDMA) 0.16部

滴下終了と同時に内温の上昇はなくなるが、更に80°Cに昇温し1時間反応を続けると、重合率は98.8%に達し、肥大化ジエン系ゴムを内部に含む多重構造架橋アクリル系ゴム(C-1)を得た。この多重構造架橋アクリル系ゴムの膨潤度は6.4、ゲル含有量は93.0%、粒子径は*

* 0.28μmであつた。

以下同様にして、肥大化ジエン系ゴムラテックスの種類、使用量ならびに架橋アクリル酸エステル系重合体用の単量体の種類、使用量を第1表に示すように代えた以外は上記と全く同じ、条件で多重構造架橋アクリル系ゴムC-2、C-3およびC-4のラテックスを製造した。それらの結果を第1表に示した。

第 1 表

	使用した肥大化ジエン系ゴム(A)ラテックス		使用した架橋アクリル酸エステル系重合体(ii)用単量体 (部)	粒子径 (μm)	膨潤度	ゲル含有量 (%)
	種類	使用量(部) (固形分)				
C-2	A-2	20	BuA/AMA/EDMA=80/0.32/0.16	0.31	6.6	92.0
C-3	A-2	20	BuA/AMA/DVB*=80/0.32/0.16	0.30	6.2	92.6
C-4	A-2	50	BuA/AMA/EDMA=50/0.2/0.1	0.32	6.4	93.2

* DVB: ジビニベンゼン

(Ⅲ) グラフト共重合体(D)ラテックスの製造

多重構造架橋アクリル系ゴム(C-1)ラテックス30部(固形分)を反応釜にとり、イオン交換水140部を加え希釈し、70°Cに昇温した。別にアクリロニトリル(AN)/ST=29/71%から成るグラフト重合用単量体混合物を70部調整し、ベンゾイルバーオキサイド(BPO)0.35部を溶解した後、窒素置換した。この単量体混合物を15部/hrの速度で定量ポンプを使用し、上記反応系内に加えた。全単量体混合物の注入の終了後、系内温度を80°Cに昇温し、30分攪拌を続け、グラフト共重合体ラテックス(D-1)を得た。重合率は99%であつた。

D-1の一部に希硫酸を加えて凝固乾燥した粉末をメチルエチルケトン還流下で直抽出を行い、抽出部のηsp/Cをジメチルホルムアルミド(DMF)を溶媒として25°Cで測定したところ、0.67であつた。

また多重構造架橋アクリル系ゴムラテックスの種類、使用量およびグラフト重合用の単量体の種類、使用量を第2表に示すように代えた以外は上記と同じように全く同じ条件でグラフト

共重合体D-2~D-5の重合を行つた。

第 2 表

	使用した多重構造アクリル系ゴム(C)ラテックス		使用したグラフト重合用単量体 (部)
	種類	使用量(部) (固形分)	
D-2	C-2	30	AN/ST=20.3/49.7
D-3	C-3	//	//
D-4	C-4	//	//
D-5	C-2	70	AN/ST=8.7/21.3

(IV) 重合体の塩析およびペレット化

上記のようにして製造したラテックスD-1~D-5を、全ラテックスの3倍量の塩化アルミニウム($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.15%水溶液(90°C)中に攪拌しながら投入し凝固させた。

全ラテックスの添加終了後、凝固槽内の温度を93°Cに昇温し、このまま5分間放置させた。これを冷却後、遠心脱水機により脱液、洗浄を行い乾燥した。これらグラフト共重合体の乾燥

粉末D-1～D-4のそれぞれ100部に、ステアリン酸バリウム1部、アンテージW-300(商品名、川口化学樹製、フェノール系酸化防止剤)0.1部、チヌビン-P(商品名、チバカイギー社製、紫外線吸収剤)0.5部を加え、ヘンシェルミキサーで2000rpm、5分間混合した後、40mmΦ押出機によりシリングダーテン度220°Cでペレット化した。

このようにしてグラフト共重合体D-1～D4からそれぞれペレットE-1～E-4を得た。また、グラフト共重合体D-5の粉末と、ポリカーボネート(ユーピロンS-2000、商品名、三菱瓦斯化学樹製)粉末、市販AS樹脂粉末(AN/ST=26/74(重量比)、 $\eta_{sp}/C=0.65$)または市販のアクリロニトリル-αメチルスチレン(αMS)共重合体樹脂(AN/αMS=20/80(重量比)、 $\eta_{sp}/C=0.45$)とを各々43:57(重量比)で、ブレンドして同様にして押出し、それぞれペレットE-5、E-6およびE-7を得た。
15

比較例 1～2

上記実施例2および4の多重構造架橋アクリル系ゴム(C-2)および(C-4)の製造の際にEDMAを併用せずにAMAのみをそれぞれ単独に0.48部および0.3部使用する以外は、実施例2のC-2、D-2、E-2および実施例4のC-4、D-4、E-4の製造と全く同様にしてそれぞれペレットE-8およびE-9を得た。

比較例 3～4

上記実施例2および3の多重構造架橋アクリル系ゴム(C-2)および(C-3)の製造の際にAMAを併用せずにEDMAおよびDVBのみをそれぞれ単独に0.48部使用する以外は、実施例2のC-2、D-2、E-2および実施例3のC-

3、D-3、E-3の製造と全く同様にしてそれぞれペレットE-10およびE-11を得た。

評価法

E-1～E-11および市販ABS樹脂、ABS樹脂およびAES樹脂のペレットを射出成形機(山城精機樹製、SAV-30A型スクリュータイプ)により、次の2条件で成形した。

成形条件	シリングダーテン度	金型温度	評価用試片
1	200°C (但しE-5、E-7は220°C)	60°C	1)ノツチ付アイソツト試験用 2)外観評価用平板(50×80×3mm)
2	270°C (但しE-5、E-7は290°C)	60°C	外観評価用平板(50×80×3mm)

評価は以下に示す方法により実施した。また評価結果は第3表に示した。

20 (1) 耐候性

スガ試験機樹製、ウェザーメータWE-DCH型により、プラツクパネル83°C、スプレーサイクル18分/120分の条件で光沢の変化を測定した。

25 (2) 光沢

スガ試験機樹製、デジタル変角光沢計(入射角:60°)により測定した。

(3) アイソツト衝撃強度

ASTMD-256により測定した。

30 (4) メルトフローインデックス(MI)

東洋ボールドウイン樹製、メルトイインデクサーによりASTMD-1238(200°C、5kg)により測定した。

第 3 表

No.	グラフト共重合体ペレットの種類	AIゾツト衝撃強度(kg·cm/cm)	MI(g/10分)	*1成形外観	光沢(%)		耐候性-光沢変化サンシヤインウェザーメータ(時間)						
					成形温度		200°C	270°C	0	100	200	300	400
					91.0	88.3							
実施例1	E-1	20	0.9	○	91.0	88.3	91.0	88.1	86.8	85.9	85.5		
〃2	E-2	25	1.1	○	90.4	87.7	90.4	88.4	87.2	85.4	84.2		
〃3	E-3	24	1.3	○	89.7	87.0	89.7	87.5	86.3	85.1	84.1		

No	グラフト共重合体ペレットの種類	アイソックト衝撃強度(kg·cm/cm)	MI(g/10分)	＊1成形外観	光沢(%)		耐候性—光沢変化 サンシヤインウェザーメータ (時間)				
					成形温度		200°C	270°C	0	100	200
									300	400	
〃 4	E-4	28	1.2	○	89.2	86.5	89.2	87.4	85.4	83.3	82.6
〃 5	E-5	45	0.3	○	(220°C) 88.5	(290°C) 85.8	88.5	87.0	85.6	82.5	79.1
〃 6	E-6	26	1.4	○	91.1	88.4	91.1	89.1	87.3	85.1	83.0
〃 7	E-7	14	0.1	○	(220°C) 89.2	(290°C) 86.5	89.2	86.7	84.0	83.1	82.0
比較例 1	E-8	25	1.0	○	85.9	80.0	85.9	83.2	82.0	80.2	78.4
〃 2	E-9	28	1.1	○	84.5	79.3	84.5	82.3	80.1	79.2	77.3
〃 3	E-10	25	1.1	○	85.1	80.2	85.1	83.1	82.0	79.8	78.1
〃 4	E-11	24	1.2	○	85.1	80.4	85.1	82.3	81.0	79.5	78.6
市販ABS樹脂	—	23	1.5	○	81.2	70.3	81.2	72.1	65.3	57.3	47.0
市販ASA樹脂	—	22	1.3	×	58.7	53.1	58.7	50.2	43.2	40.7	36.8
市販AES樹脂	—	20	1.4	△	84.3	68.3	84.3	75.3	71.7	67.3	62.9

*1: ○ 良い △ 悪い × 極めて悪い

〔発明の効果〕

以上の結果から、本発明のグラフト共重合体樹脂の製造において、アクリル酸エステル系重合体が架橋構造を形成する際、グラフト交叉剤と架橋剤を同時に併用することにより、優れた成形外観、耐候性を有しながら低温～高温の広域にわたつての成形物光沢と耐衝撃性のバランスが向上することが明らかである。すなわち、例えばE-2 30

とE-8、E-4とE-9との比較により、グラフト交叉剤と架橋剤の併用系がグラフト交叉剤の単独使用系よりも優れ、またE-2とE-10、E-3とE-11との比較により、前例と同様にここでもグラフト交叉剤と架橋剤の併用系が架橋剤の単独使用系よりも優位性が認められることがわかる。

【公報種別】特許法第64条の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)10月5日

【公告番号】特公平3-66329

【公告日】平成3年(1991)10月17日

【年通号数】特許公報3-1659

【出願番号】特願昭61-24533

【特許番号】1819722

【国際特許分類第5版】

C08F 285/00 MQX 7142-4J

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 酸基含有単量体及びアクリル酸アルキルエステルを必須成分とする酸基含有共重合体ラテックスで肥大化したジエン系ゴム(i) 2~80重量%を粒子内部に含み、グラフト交叉剤と架橋剤を併用して得たアクリル酸エステルを主成分とする架橋アクリル酸エステル系重合体(ii) 20~98重量%がその外層部を構成してなる多重構造架橋アクリル系ゴム(1)のラテックス5~90重量部(固体分として)の存在下に、芳香族ビニル化合物および一般式 $\text{CH}_2 = \text{CRX}$

(式中、RはHまたはCH₃を、XはCN又はCOOR'を表す。但し、R'は炭素数1~8のアルキル基である。)

で表されるエチレン性不飽和化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の単量体(2)95~10重量部((1)と(2)の合計量100重量部)を重合することを特徴とする耐衝撃性、耐候性および成形性に優れるグラフト共重合体樹脂の製造方法。」と補正する。

2 第3欄31行「酸基含有共重合体ラテックス」を「酸基含有単量体及びアクリル酸アルキルエステルを必須成分とする酸基含有共重合体ラテックス」と補正する。

3 第6頁「第1表」下の「ジビニベンゼン」を「ジビニルベンゼン」と補正する。

4 第14欄2行「得た。」の次に「比較例5 上記実施例2の多重構造アクリル系ゴム(C-2)の製造の際にAMAを使用せずにリン酸トリアリルを0.456部とEDMAを0.056部使用する以外は、実施

例2のC-2、D-2、E-2の製造と全く同様にしてペレットE-12を得た。

比較例6

肥大化ジエン系ゴムを酸基含有共重合体(B)にラテックスを添加せずに、下記のような組成で重合した。

B d	100	部
過硫酸カリウム	0.4	部
t-ドデシルメルカプタン	0.4	部
オレイン酸カリウム	0.3	部
不均化ロジン酸カリウム	0.3	部
イオン交換水	50	部

上記の組成物を100gのオートクレーブ中に仕込み、60°C、80 rpm攪拌下で重合を開始した。重合転化率が30%に達した時点で、攪拌回転数を140 rpmまで上昇させ、重合転化率が50%を過ぎた時点で攪拌回転数を100 rpmまで下げ、オレイン酸カリウム、不均化ロジン酸カリウム各1部と水1.5部の混合物を重合系へ断続的に加えた。70時間でほぼ重合は完了し、転化率98.0%、粒子径0.28 μm、pH8.9のゴムラテックスが得られた。

このゴムラテックスを、実施例1のC-1、D-1、E-1の製造と全く同様にしてペレットE-13を得た。」を加入する。

5 第14欄4行「E-1~E-11」を「E-1~E-13」と補正する。

6 第7頁~8頁「第3表」を「

第3表

No.	グラフト共重合体ベレットの種類	アイソップ衝撃強度 (kg·cm/cm)	M.I (g/10分)	成形外観	*1		光沢 (%)	耐候性 - 光沢変化 サンシャインウェザーメータ (時間)
					200°C	270°C		
実施例1	E-1	2.0	0.9	○	91.0	88.3	91.0	88.1 86.8 85.9 85.5
" 2	E-2	2.5	1.1	○	90.4	87.7	90.4	88.4 87.2 85.4 84.2
" 3	E-3	2.4	1.3	○	89.7	87.0	89.7	87.5 86.3 85.1 84.1
" 4	E-4	2.8	1.2	○	89.2	86.5	89.2	87.4 85.4 83.3 82.6
" 5	E-5	4.5	0.3	○	(220°C) 88.5	(220°C) 85.8	88.5	87.0 85.6 82.5 79.1
" 6	E-6	2.6	1.4	○	91.1	88.4	91.1	89.1 87.3 85.1 83.0
" 7	E-7	1.4	0.1	○	(220°C) 89.2	(220°C) 86.5	89.2	86.7 84.0 83.1 82.0
比較例1	E-8	2.5	1.0	○	85.9	80.0	85.9	83.2 82.0 80.2 78.4
" 2	E-9	2.8	1.1	○	84.5	79.3	84.5	82.3 80.1 79.2 77.3
" 3	E-10	2.5	1.1	○	85.1	80.2	85.1	83.1 82.0 79.8 78.1
" 4	E-11	2.4	1.2	○	85.1	80.4	85.1	82.3 81.0 79.5 78.6
" 5	E-12	2.4	0.62	△	86.6	61.4	86.6	84.1 83.0 81.5 79.1
" 6	E-13	1.8	1.3	○	85.0	83.0	85.0	83.0 82.0 80.0 78.0
市販ABS樹脂	-	2.3	1.5	○	81.2	70.3	81.2	72.1 65.3 57.3 47.0
市販ASA樹脂	-	2.2	1.3	×	58.7	53.1	58.7	50.2 43.2 40.7 36.8
市販AES樹脂	-	2.0	1.4	△	84.3	68.3	84.3	75.3 71.7 67.3 62.9

*1 : ○良い △悪い ×極めて悪い

」と補正する。